



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00546**

(22) Data de depozit: **25/07/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2020** BOPI nr. **1/2020**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI  
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **INSTITUTUL DE CERCETARI PRODUSE  
AUXILIARE ORGANICE-ICPAO MEDIAȘ,  
STR.CARPAȚI NR.8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:  
• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,  
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,  
B, RO;**  
• **BOZGA GRIGORE, BD.I.C.BRĂȚIANU  
NR.20, SC.B, AP.32, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BLĂJAN OLIMPIU, STRADA TEILOR  
NR.11, MEDIAȘ, SIBIU, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 103159622; CN 107032999**

(54) **FLUXANT ECOLOGIC PENTRU BITUM RUTIER PE BAZĂ  
DE ACETINE ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTUIA**



# RO 133835 B1

1           Invenția se referă la un fluxant ecologic pentru bitum rutier pe bază de acetine și la  
un procedeu inovativ de obținere a acestora prin esterificarea glicerinei brute, rezultate la  
3 fabricarea biodieselului și a solvenților ecologici.

5           Se cunosc numeroase tipuri de solvenți utilizați pentru fluxarea bitumului rutier și  
anume:

7           **GB 1377976** descrie un bitum modificat cu un polimer de tip polisulfură alifatică.  
Polisulfura poate fi dispersată în uleiul de fluxare, în bitum sau o fracțiune de bitum care con-  
ține oricare dintre uleiurile cumaronice, uleiurile poliindene sau poliiolefine, sau în rășini  
9 alifactice sau aromatice extrase din petrol, cu care polisulfura poate reacționa.

11          În **EP 0174795** este prezentată o compoziție pe bază de bitum fluxat cu un ulei  
aromatic derivat din petrol modificat cu un copolimer stiren-butadienic folosit pentru asfal-  
tarea căilor rutiere. Este o tehnică uzuală folosită la construcția și întreținerea drumurilor.  
13 Această compoziție bituminoasă este folosită și la impermeabilizarea acoperișurilor dar și  
pentru etansarea suprafeței asfaltului.

15          **GB 346681** descrie un material bituminos, folosit în special pentru realizarea  
drumurilor, care este fluxat cu un solvent care conține hidrocarburi nesaturate, de exemplu  
17 ulei de șist și în special ulei uzat.

19          **GB 936606** prezintă o compoziție bituminoasă care poate fi aplicată la "rece" care  
conține bitum fluxat și un fluxant suplimentar, care poate fi o motorină sau o motorină în  
amestec cu kerosen sau cu gazolină.

21          **GB 881223** descrie o compoziție care conține bitum și un compus de bor solubil în  
bitum, cum ar fi un ester organic al acidului boric, de exemplu un diborat de alchilen glicol  
sau un borat de alchil. Compușii borului propuși în brevet sunt di-boratul de trihexilen glicol,  
23 di-borați de trietilen glicol, di-borați de tributilen glicol și trioctilenglicol și borați de alcool  
monohidric cum ar fi borat de 2,6-trimetil-4-nonil.

25          **WO 2007068461 A1** descrie un fluxant care conține cel puțin o fracție derivată din  
uleiul de ricin, respectiva fracțiunea ce conține cel puțin un ester metilic al acizilor grași  
27 prezenți în acest ulei, folosit pentru fluxarea unui bitum modificat cu un polimer reticulat sau  
nereticulat.

29          Fluxanții propuși în brevetele menționate prezintă dezavantaje generate de toxicitatea  
ridicată a unor compuși prezenți în compoziția acestora, precum hidrocarburile aromatice sau  
31 de volatilitatea scăzută a fluxantului respectiv care diminuează viteza de evaporare și implicit  
33 caracteristicile tehnice ale bitumului respectiv (de exemplu esterii metilici ai acizilor grași sau  
esterii acidului boric cu glicoli).

35          Sunt cunoscute procedee de acetilare a glicerinei în scopul producerii de esteri  
utilizabili ca solvenți, plastifianți, aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților criogenice ale  
37 biodieselului și a altor produse asemănătoare etc. **CN 103159622** propune o metodă de  
preparare a acetinelor care cuprinde etapele: amestecarea glicerinei și a acidului acetic la  
39 un anumit raport molar, încălzirea și agitarea amestecului în prezența unui catalizator acid  
solid, separarea apei din amestecul de reacție, filtrarea și îndepărtarea catalizatorului după  
41 ce amestecul a reacționat o anumită perioadă de timp, realizarea unui proces de distilare sau  
distilare sub presiune redusă și obținerea acetinei. Metoda de preparare a acetinelor are  
43 avantajele de a fi ușor de operat, o separare ușoară a catalizatorului, un randament ridicat  
în produs, și convenabil pentru implementarea în industrie.

45          **JPS 6327456** propune acetilarea glicerinei în absența catalizatorilor fără a necesita  
un agent pentru îndepărtarea apei sub forma unui azeotrop prin utilizarea unei anumite  
47 cantități de acid acetic ca agent de acetilare și pentru distilarea apei produsă în reacție  
împreună cu excesul de acid acetic.

# RO 133835 B1

<b>JPH 06329587</b> propune concentrarea diacetinei la scară industrială la un cost redus prin extragerea unui amestec de acetine utilizând ca solvent de extracție o hidrocarbură alifatică specifică sau hidrocarbură aliciclică. Diacetina este concentrată prin extragerea triacetinei dintr-un amestec de acetine conținând cel puțin diacetina și triacetină utilizând unul sau mai mulți solvenți de extracție selectați dintre hidrocarburi alifaticice C4-8 și hidrocarburi aliciclice.	1 3 5
<b>HUT 57177</b> propune prepararea triacetinei din glicerină, acid acetic și anhidridă acetică, fără un catalizator într-un sistem cuprinzând un anumit număr de reactoare. Glicerina și acidul acetic se adaugă în unul dintre reactoare într-un raport molar de 1:3-4.	7 9
<b>CN 101450897</b> propune o metodă de preparare a acetinelor care constă în reacția unei grăsimi cu un acetat în prezența unui catalizator alcalin, și apoi colectarea acetinei și a esterului acizilor grași. Metoda prezintă următoarele avantaje: (1) producerea directă a acetinei prin utilizarea grăsimii și a acetatului, generând puține reacții secundare și obținând o calitate ridicată a produsului; (2) se evită utilizarea acidului acetic și a catalizatorului acid și astfel se rezolvă problema coroziunii grave existente în procesul convențional și se reduc cerințele privind materialul de construcție a echipamentului și costurile de funcționare și întreținere; și (3), extinderea domeniului de aplicare a acetatului de metil.	11 13 15 17
<b>CN 107032999</b> prezintă o metodă pentru producerea triacetatului de glicerol prin utilizarea glicerinei obținută ca produs secundar al biodieselului. Metoda cuprinde următoarele etape: efectuarea transesterificării cu catalizator acid și un antrenant de tip benzen într-o coloană de distilare reactivă; extragerea apei generate prin reacție din vârful coloanei; colectarea triacetatului brut; și distilarea triacetatului brut sub presiune redusă pentru a obține triacetatul de glicerol. Conform metodei, glicerina ca produs secundar al biodieselului este utilizată ca materie primă pentru a produce triacetatul de glicerol, este utilizată eficient și, prin urmare, problema producției în exces a glicerinei este rezolvată	19 21 23 25
Procedeele propuse pentru sinteza acetinelor presupun utilizarea glicerinei purificate în procesul de fabricare și sunt orientate spre sinteza unor acetine individuale și nu a amestecului de acetine, astfel încât cheltuielile de fabricație sunt ridicate.	27
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea glicerinei brute, rezultată în procesul de fabricație a biodieselului sau a solvenților ecologici.	29
Fluxantul ecologic pentru bitum rutier care conține amestec de mono-, di- și tri-esteri ai glicerinei cu acid acetic și acid butiric la un raport între triesteri/diesteri/monoesteri de 4...20/3...20/1 conform invenției, se adaugă în bitumul rutier la un raport bitum/fluxant de 3...20/1.	31 33
Procedeul de obținere a fluxantului ecologic pentru bitum rutier conform invenției, se obține prin esterificarea glicerinei brute rezultată la fabricarea biodieselului și a solvenților ecologici, cu acid acetic sau amestec de acid acetic și acid butiric la un raport masic acid butiric/acid acetic de 0...5/1, în prezența unui antrenant de tip hidrocarbură alifatică și a unui catalizator de tip acid 2-naftalensulfonic, la o concentrație de 0,2...5% g față de amestecul reactant.	35 37 39
Într-o variantă preferată, în procedeul conform invenției, raportul masic acizi carboxilici/glicerină este de 1...10/1.	41
Într-o altă variantă preferată, în procedeul conform invenției, glicerina brută rezultată la fabricarea biodieselului este condiționată prin tratare cu acid fosforic de concentrație 85%, la un raport masic glicerină/acid fosforic de 5...10/1.	43 45
Prezenta invenție prezintă următoarele avantaje:	
- propune fabricarea și utilizarea unei noi clase de fluxanți pentru bitum rutier, de tip esteri ai glicerinei cu acidul acetic și acidul butiric, cu o toxicitate scăzută și o viteză de biodegradare ridicată;	47 49

# RO 133835 B1

- 1 - propune un fluxant cu o polaritate controlată prin raportul între mono-, di-, și triesterii  
glicerinei;
- 3 - nu afectează stabilitatea structurii coloidale a bitumului, datorită polarității diferite  
a esterilor prezenți în fluxantul propus, care asigură solubilizarea compușilor chimici prezenți  
5 în bitum (rășini, asfaltene și uleiuri minerale);  
- fluxantul propus prezintă un interval de fierbere optim care asigură îndepărtarea în  
7 termen scurt a acestuia din covorul asfaltic;  
- fluxantul propus prezintă o inflamabilitate mai redusă decât fracțiunile petroliere cu  
9 interval de fierbere asemănător, folosite ca fluxanți pentru bitumul rutier;  
- valorifică glicerina brută rezultată la fabricarea biodieselului și a solvenților ecologici,  
11 fără o purificare prealabilă a acesteia;  
- procedeul propune utilizarea, în procesul de esterificare, de materii prime (acidul  
13 acetic și respectiv acidul butiric), obținute din surse regenerabile;  
- procesul de esterificare a glicerinei brute se realizează în cataliza omogenă pe  
15 catalizator de tip acid 2-naftalensulfonic, compus care este compatibil cu componenții din  
bitum și contribuie la îmbunătățirea adezivității bitumului față de agregatele minerale cu  
17 caracter bazic, nefiind astfel necesară îndepărtarea sa din produsul finit;  
- procedeul de esterificare este viabil din punct de vedere economic, prin eliminarea  
19 etapelor de purificare și de îndepărtare/recuperare a catalizatorului de esterificare.
- Se știe că fluxarea bitumului rutier are ca scop reducerea vâscozității acestuia fie  
21 pentru reducerea cheltuielilor energetice în etapa de emulsionare a bitumului folosit în pro-  
cesul de asfaltare la rece, fie pentru fabricarea mixturii asfaltice stocabile, fie pentru stabili-  
23 zarea structurii coloidale a bitumului modificat cu polimeri. După aplicarea covorului asfaltic,  
fluxantul se evaporă treptat, prin antrenare cu aer, și nu modifică caracteristicile asfaltului  
25 aplicat.
- Preocuparea pentru diminuarea poluării mediului s-a reflectat și în alegerea fluxanților  
27 folosiți pentru fluxarea bitumului rutier. Astfel solvenții petrolieri utilizați până în prezent  
pentru fluxarea bitumului rutier reprezintă o sursă de poluare importantă atât datorită  
29 proporției ridicate a fluxanților adăugați în bitumul rutier cât și datorită conținutului mare în  
compuși cu o toxicitate ridicată precum hidrocarburile aromatice mono- și poli-ciclice.
- 31 Glicerina este un compus chimic cu o polaritate ridicată care nu este solubilă în  
produse petroliere și nu solubilizează astfel de produse. În urma esterificării parțiale sau  
33 totale a celor trei grupe hidroxilice din structura glicerinei se obțin compuși cu o polaritate  
diferită, compuși care vor solubiliza produse cu polarități diferite, precum asfaltenele, rășinile  
35 petroliere, uleiurile alifatice și uleiurile aromatice.
- Creșterea cererii de biodiesel a generat o creștere proporțională a cantității de  
37 glicerină pe piață, glicerina pentru care nu există cerere pe piață. Această glicerină conține  
majoritatea impurităților polare prezente în uleiul vegetal folosit la fabricarea biodieselului  
39 precum fosfolipide, mono- și di-gliceride, pigmenti, săpunuri etc, dar și impurități rezultate din  
procesul de fabricare a biodieselului precum metanol, apa și catalizatorul de transesteri-  
41 ficare. Din acest motiv cheltuielile pentru purificarea acestei glicerine sunt mari și fac dificilă  
absorbția pe piața a acesteia.
- 43 Procedeul conform invenției propune utilizarea glicerinei brute, rezultate la fabricarea  
biodieselului și a solvenților ecologici, în scopul obținerii unei noi clase de fluxanți pentru  
45 bitum, prin esterificarea acesteia cu acid acetic/butiric. Tehnologia propusă implică cheltuieli  
minime pentru îndepărtarea catalizatorului de transesterificare, de regulă sub forma unui

# RO 133835 B1

hidroxid alcalin, pentru că celelalte impurități prezente fie nu afectează caracteristicile bitumului rutier (exemplu pigmentii) sau chiar modifică în mod benefic caracteristicile acestuia (exemplu fosfolipidele, mono- și di-gliceridele). Astfel, condiționarea glicerinei brute s-a realizat prin neutralizare cu acid fosforic.

Procedeul conform invenției propune esterificarea glicerinei condiționate într-o singură etapă, în cataliza omogenă și sistem discontinuu, în prezența catalizatorului de tip acid 2-naftalensulfonic și a unui antrenant pentru apa de reacție de tip hidrocarbură, precum hexanul. Acizii selectați pentru prepararea fluxantului pentru bitumul rutier au fost acidul acetic și amestecul acestuia cu acidul butiric, compuși organici care se pot obține din resurse regenerabile. Procesul de esterificare s-a realizat cu un exces de acizi carboxilici pentru a favoriza obținerea unei conversii ridicate a glicerinei, a cărei prezență în fluxant este nedorită datorită tendinței de a separa din amestecul cu bitum. Astfel nu mai este necesară o etapă de purificare a fluxantului, respectiv de îndepărtare a glicerinei nereacționate, iar cheltuielile de producție sunt diminuate. Îndepărtarea antrenantului și a excesului de acizi carboxilici se realizează în instalația de sinteză, după finalizarea procesului de obținere a fluxantului.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției:

## Exemplul 1

Într-un balon de 500 mL prevăzut cu agitator tip ancoră și separator de tip Dean-Stark se introduc 110 g glicerină și 75 ml hexan. Amestecul se încălzește până la reflux și apoi se dozează aproximativ 16 g acid fosforic de puritate 85% pe o durată de 20 min, astfel încât valoarea pH-ului să fie cuprinsă între 4 și 6,5. Se continuă refluxarea până când se îndepărtează apa din amestecul de reacție, apoi acesta se răcește și se îndepărtează precipitatul de fosfat alcalin prin filtrare pe o pâlnie Buchner. La glicerina astfel condiționată se adaugă 3,5 g de acid 2-naftalensulfonic și 242 g acid acetic iar amestecul se încălzește sub agitare până la reflux. Amestecul este menținut sub agitare la reflux, pe o durată de 6 h, după care se îndepărtează prin distilare agentul de antrenare și acidul acetic nereacționat. Produsul de reacție este recuperat și răcit. Se obțin 210 g produs de reacție (amestec de acetine) care are un indice de saponificare de 696,7 mg KOH/g și conține 110,3 g triester, 92,8 g diester și 5,3 g monoester al glicerinei (determinat prin GC-MS).

Se introduc 25 g amestec de acetine și 100 g bitum rutier cu un conținut de asfaltene de 18,1% într-o autoclavă de 250 mL prevăzută cu agitator tip ancoră și manta de încălzire, iar amestecul este menținut la temperatura de 160°C pe o durată de 4 h. Bitumul fluxat este răcit la temperatura de 80°C și introdus într-un tub de polipropilenă cu diametrul interior de 20 mm, opturat la un capăt și fixat în poziție verticală. După răcire și depozitare pe o perioadă de 24 h au fost prelevate probe de bitum fluxat din zona celor două capete ale tubului de polipropilenă în vederea evaluării omogenității bitumului fluxat. Testul de omogenitate a bitumului fluxat a fost realizat prin determinarea conținutului de asfaltene din cele două probe prelevate, aplicând metoda precipitării în prezența heptanului. Conținutul de asfaltene al celor două probe de bitum fluxat a fost de 14,51%, iar rezultatul obținut confirmă omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de acetine sintetizat.

## Exemplul 2

Într-un balon de 500 mL prevăzut cu agitator tip ancora și separator de tip Dean-Stark se introduc 110 g glicerină și 75 ml hexan. Amestecul se încălzește până la reflux și apoi se dozează aproximativ 16 g acid fosforic de puritate 85% pe o durată de 20 min, astfel încât valoarea pH-ului să fie cuprinsă între 4 și 6,5. Se continuă refluxarea până când se îndepărtează apa din amestecul de reacție, apoi acesta se răcește și se îndepărtează precipitatul de fosfat alcalin prin filtrare pe o pâlnie Buchner. Se adaugă 3,5 g de acid 2-naftalensulfonic, 180 g acid acetic și 91,1 g acid butiric iar amestecul obținut se încălzește sub agitare până

# RO 133835 B1

1 la reflux. Produsul de reacție este menținut sub agitare la reflux, pe o durată de 6 h, după  
care se îndepărtează prin distilare agentul de antrenare (hexanul) și acizii nereacționați.  
3 Produsul de reacție este recuperat și răcit. Se obțin 217,4 g produs de reacție care are un  
indice de saponificare de 618,2 mg KOH/g și conține 102,9 g triesteri, 87,9 g diesteri și  
5 25,2 g monoesteri ai glicerinei. Se introduc 25 g de produs de reacție (amestec de esteri ai  
glicerinei) și 100 g bitum rutier cu un conținut de asfaltene de 18,1% într-o autoclavă de  
7 250 mL prevăzută cu agitator tip ancoră și manta de încălzire, iar amestecul este menținut  
la temperatura de 160°C pe o durată de 4 h. Bitumul fluxat este răcit la temperatura de 80°C  
9 și introdus într-un tub de polipropilenă cu diametrul interior de 20 mm, opturat la un capăt și  
fixat în poziție verticală. După răcire și depozitare pe o perioadă de 24 h au fost prelevate  
11 probe de bitum fluxat din zona celor două capete ale tubului de polipropilenă în vederea  
evaluării omogenității bitumului fluxat. Testul de omogenitate a bitumului fluxat a fost realizat  
13 prin determinarea conținutului de asfaltene din cele două probe prelevate, aplicând metoda  
precipitării în prezența heptanului. Conținutul de asfaltene al celor două probe de bitum fluxat  
15 a fost de 14,50%, iar rezultatul obținut confirmă omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul  
de acetine sintetizat.

# RO 133835 B1

## Revendicări

- |  |              |
|--|--------------|
|  | 1            |
| 1. Fluxant ecologic pentru bitum rutier care conține amestec de mono-, di- și tri-esteri ai glicerinei cu acid acetic și acid butiric la un raport între triesteri/diesteri/monoesteri de 4...20/3...20/1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , se adaugă în bitumul rutier la un raport bitum/fluxant de 3...20/1.   | 3<br>5       |
| 2. Procedeu de obținere a fluxantului ecologic pentru bitum rutier definit în revendicarea 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , se obține prin esterificarea glicerinei brute rezultată la fabricarea biodieselului și a solvenților ecologici, cu acid acetic sau amestec de acid acetic și acid butiric la un raport masic acid butiric/acid acetic de 0...5/1, în prezența unui antrenant de tip hidrocarbură alifatică și a unui catalizator de tip acid 2-naftalensulfonic, la o concentrație de 0,2...5% g față de amestecul reactant. | 7<br>9<br>11 |
| 3. Procedeu conform revendicării 2, <b>caracterizat prin aceea că</b> , raportul masic acizi carboxilici/glicerină este de 1...10/1.   | 13           |
| 4. Procedeu conform revendicării 2, <b>caracterizat prin aceea că</b> , glicerina brută rezultată la fabricarea biodieselului este condiționată prin tratare cu acid fosforic de concentrație 85%, la un raport masic glicerină/acid fosforic de 5...10/1.   | 15<br>17     |



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 245/2022